

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-298796

(43)Date of publication of application : 27.10.2005

(51)Int.Cl.

C08G 77/04
B32B 9/00
C08G 77/58
C08G 79/00
C09J185/00
G02B 1/00

(21)Application number : 2004-278693

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.2004

(72)Inventor : KURAMOTO KEIICHI
NAKAGAWA YOHEI
MATSUMOTO MITSU HARU
HAYASHI NOBUHIKO
HIRANO HITOSHI

(30)Priority

Priority number : 2003338553 Priority date : 29.09.2003 Priority country : JP
2004078015 18.03.2004 JP

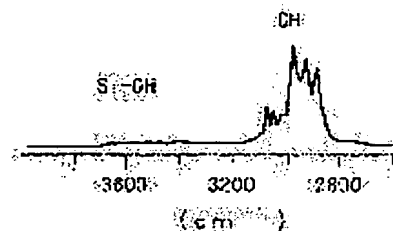
(54) ORGANIC METAL POLYMER MATERIAL AND ITS PREPARATION PROCESS

(57)Abstract:

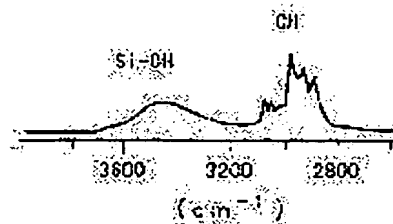
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic metal polymer material which has a high heat resistance and an excellent light-transparency, exhibiting a small optical transmission loss especially in 1,450-1,550nm wavelength region.

SOLUTION: This organic metal polymer material, which has an -M-O-M (wherein M is a metal atom) bond, contains a metal alkoxide having only one hydrolyzable group and/or its hydrolysate and preferably an anhydrous organic acid and/or an organic acid.

(a)



(b)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298796

(P2005-298796A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 08 G 77/04

C 08 G 77/04

4 F 1 0 0

B 3 2 B 9/00

B 3 2 B 9/00

Z

4 J 0 3 0

C 08 G 77/58

C 08 G 77/58

4 J 0 4 0

C 08 G 79/00

C 08 G 79/00

4 J 2 4 6

C 09 J 185/00

C 09 J 185/00

審査請求 有 請求項の数 31 O L (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-278693 (P2004-278693)

(22) 出願日 平成16年9月27日(2004. 9. 27)

(31) 優先権主張番号 特願2003-338553 (P2003-338553)

(32) 優先日 平成15年9月29日(2003. 9. 29)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(31) 優先権主張番号 特願2004-78015 (P2004-78015)

(32) 優先日 平成16年3月18日(2004. 3. 18)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠

(74) 代理人 100086597

弁理士 宮▲崎▼主税

(72) 発明者 蔵本 慶一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 中川 洋平

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

最終頁に続く

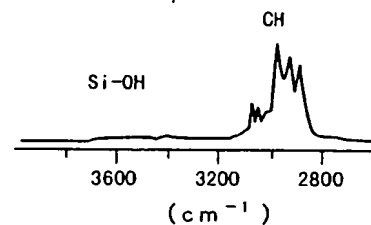
(54) 【発明の名称】 有機金属ポリマー材料及びその製造方法

(57) 【要約】

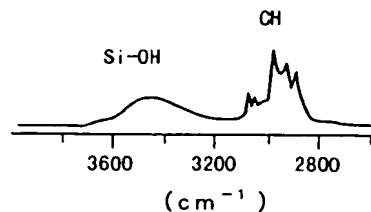
【課題】 高い耐熱性を有し、かつ優れた透光性、特に1450～1550nmの波長域における光伝播損失が小さい有機金属ポリマー材料を得る。

【解決手段】 -M-O-M-結合(Mは金属原子)を有する有機金属重合体中に、加水分解可能な基を1つだけ有する金属アルコキシド及び/またはその加水分解物が含有されており、さらに好ましくは無水有機酸及び/または有機酸が含有されていることを特徴とする有機金属ポリマー材料である。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】

—M—O—M—結合（Mは金属原子）を有する有機金属重合体中に、加水分解可能な基を1つだけ有する金属アルコキシド及び／またはその加水分解物が含有されていることを特徴とする有機金属ポリマー材料。

【請求項2】

前記金属アルコキシドまたはその加水分解物が、前記有機金属重合体に結合していない状態で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項3】

前記金属アルコキシドまたはその加水分解物が、前記有機金属重合体に結合した状態で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項4】

前記金属アルコキシドの加水分解物が、加水分解物の重縮合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項5】

前記有機金属重合体中に、無水有機酸及び／または有機酸がさらに含有されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項6】

—M—O—M—結合（Mは金属原子）を有する有機金属重合体中に、無水有機酸及び／または有機酸が含有されていることを特徴とする有機金属ポリマー材料。

【請求項7】

* 前記有機金属重合体が、少なくとも2つの加水分解可能な基を有する有機金属化合物の加水分解及び重縮合反応により合成されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項8】

前記有機金属化合物のうちの少なくとも1種が、加熱及び／またはエネルギー線の照射により架橋する官能基を有することを特徴とする請求項7に記載の有機金属ポリマー材料。

10 【請求項9】

前記金属アルコキシドまたはその加水分解物の沸点、及び／または前記無水有機酸または有機酸の沸点が、前記有機金属重合体の熱硬化温度以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項10】

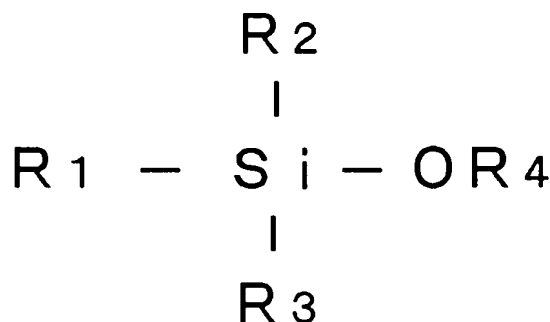
前記金属アルコキシドまたはその加水分解物のうちの少なくとも1種が、フッ素原子を含有するものであることを特徴とする請求項1～5及び7～9のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項11】

前記金属アルコキシドまたはその加水分解物のうちの少なくとも1種が、以下の一般式で表されるアルコキシランまたはその加水分解物であることを特徴とする請求項1～5及び7～10のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【化1】

*



（ここで、R₁、R₂、及びR₃は、炭素数1～15の有機基であり、R₄は炭素数1～4のアルキル基を示す。）

【請求項12】

前記無水有機酸が無水トリフルオロ酢酸であり、前記有機酸がトリフルオロ酢酸であることを特徴とする請求項5～11のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項13】

前記官能基を有する有機金属化合物が、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、スチリル基、ビニル基またはエポキシ基を官能基として有することを特徴とする請求項8に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項14】

前記有機金属重合体の—M—O—M—結合におけるMが、Si、Ti、NbまたはZrであることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項15】

前記有機金属重合体の $-M-O-M-$ 結合におけるMが、Si、Ti、Nb及びZrのうちの少なくとも2種であることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項16】

前記有機金属重合体の $-M-O-M-$ 結合におけるMが、Siであることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項17】

赤外吸収スペクトルにおいて、 $(3400\text{ cm}^{-1}\text{付近のSi-OH結合の吸収ピークの高さ}) / (2900\text{ cm}^{-1}\text{付近のC-H結合の吸収ピークの高さ})$ の比が0.2以下となるように、有機金属重合体中のシラノール基(Si-OH)の量が調整されていることを特徴とする請求項16に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項18】

前記有機金属重合体が、シリコン樹脂であることを特徴とする請求項16または17に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項19】

前記有機金属重合体が、少なくとも1種のアルコキシシランの加水分解及び重縮合反応により合成されたものであることを特徴とする請求項16または17に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項20】

前記アルコキシシランのうちの少なくとも1種が、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、スチリル基、ビニル基またはエポキシ基を有するアルコキシシランであることを特徴とする請求項19に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項21】

波長 $500\sim1100\text{ nm}$ 、 $1300\sim1350\text{ nm}$ 及び $1450\sim1550\text{ nm}$ の範囲におけるそれぞれの光伝播損失が 1.5 dB/cm 以下であることを特徴とする請求項1～20のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項22】

前記有機金属重合体中に、前記有機金属重合体と屈折率が異なる材料からなる粒子が少なくとも1種類含有されていることを特徴とする請求項1～21のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項23】

前記粒子が、酸化ケイ素、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化チタニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項22に記載の有機金属ポリマー材料。

【請求項24】

少なくとも2つの加水分解可能な基を有する第1の有機金属化合物と、加熱及び／またはエネルギー線の照射

により架橋する官能基と少なくとも2つの加水分解可能な基とを有する第2の有機金属化合物との混合物を加水分解し重縮合させる工程と、

前記重縮合物に、加水分解可能な基を1つだけ有する金属アルコキシド及び／またはその加水分解物を添加する工程と、

10 前記添加後の前記重縮合物を加熱またはエネルギー照射することにより、前記官能基による架橋反応を生じさせて前記重縮合物を硬化させる工程とを備えることを特徴とする有機金属ポリマー材料の製造方法。

【請求項25】

前記重縮合物に、前記金属アルコキシド及び／またはその加水分解物とともに、無水有機酸及び／または有機酸を添加することを特徴とする請求項24に記載の有機金属ポリマー材料の製造方法。

【請求項26】

20 少なくとも2つの加水分解可能な基を有する第1の有機金属化合物と、加熱及び／またはエネルギー線の照射により架橋する官能基と少なくとも2つの加水分解可能な基とを有する第2の有機金属化合物との混合物を加水分解し重縮合させる工程と、

前記重縮合物に、無水有機酸及び／または有機酸を添加する工程と、

前記添加後の前記重縮合物を加熱またはエネルギー照射することにより、前記官能基による架橋反応を生じさせて前記重縮合物を硬化させる工程とを備えることを特徴とする有機金属ポリマー材料の製造方法。

【請求項27】

30 請求項1～23のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料または請求項24～26のいずれか1項に記載の方法で製造された有機金属ポリマー材料を用いて形成したことを特徴とする光学部品。

【請求項28】

複合型非球面レンズであることを特徴とする請求項27に記載の光学部品。

【請求項29】

40 請求項1～23のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料または請求項24～26のいずれか1項に記載の方法で製造された有機金属ポリマー材料からなることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項30】

請求項29に記載の接着剤組成物を用いて複数の光学部品を接着することにより得られることを特徴とする光学部品。

【請求項31】

50 請求項1～23のいずれか1項に記載の有機金属ポリマー材料または請求項24～26のいずれか1項に記載の方法で製造された有機金属ポリマー材料を用いて基板上に形成した積層構造体であって、金属原子Mに結合したOH基の量が基板側において多く、積層構造体の表面

側において少ないことを特徴とする積層構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気配線用基板、表面保護膜、反射防止膜等の各種コーティング材料、光送受信モジュールや光スイッチ、光変調器等の光通信デバイス、光導波路、光ファイバー、レンズアレイ等の光伝搬路構造、光ビームスプリッタ等の光デバイス、レンズ、マイクロレンズアレイ、導光板等の光学部品などに用いることができる有機金属ポリマー材料及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属やセラミックス等の無機系材料は、耐熱性、機械的強度、電気的特性、光学的特性、化学的安定性等に優れ、それらの機能を活かし、工業的に幅広く使用されている。しかしながら、一般的に脆性や硬度が高く、所望の形状に加工するためには、高温での成形や機械的加工等が必要となり、その用途が限定される場合がある。

【0003】

一方、有機重合体は成形性に優れ、柔軟性も有することから、加工性が良好である。しかしながら、耐熱性や化学的安定性においては、無機系材料に比べて劣る場合が多い。そこで、近年、金属アルコキシドを出発材料とした有機重合体が、有機無機ハイブリッド材料または有機無機ナノコンポジットなどと称されて盛んに開発されている。

【0004】

特許文献1及び特許文献2等においては、このような有機無機ハイブリッド材料を光導波路に応用することが試みられている。

【0005】

しかしながら、いずれの場合においても、金属アルコキシドを出発材料とし、いわゆるゾルゲル法と称されるプロセスで材料として必要に応じて水を添加し、加水分解反応を行うため、材料中には水分(H₂O)やシラノール基(Si-OH)が多く残留する。特にシラノール基は、加熱等によって取り除くことが困難であるので、主に赤外領域での光損失の大きな要因となり、特に光通信波長帯である1500nm付近では大きな影響を与える。

【特許文献1】特開2000-356722号公報

【特許文献2】特表2001-506372号公報

【特許文献3】特開平6-322136号公報

【特許文献4】特開2003-195070号公報

【特許文献5】特開2000-336281号公報

【特許文献6】特開2000-34413号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、高い耐熱性を有し、かつ優れた透光性を有する有機金属ポリマー材料及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第1の局面に従う有機金属ポリマー材料は、-M-O-M-結合(Mは金属原子)を有する有機金属重合体中に、加水分解可能な基を1つだけ有する金属アルコキシド及び/またはその加水分解物が含有されていることを特徴としている。

【0008】

上記金属アルコキシド及び/またはその加水分解物は、有機金属重合体に結合していない状態で含有されていてもよいし、結合した状態で含有されていてもよい。

【0009】

また、金属アルコキシドの加水分解物は、加水分解物の重縮合物であってもよい。

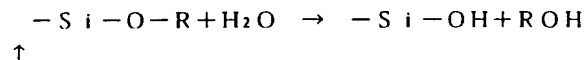
【0010】

本発明においては、加水分解可能な基を1つだけ有する金属アルコキシド及び/またはその加水分解物が含有されていることにより、有機金属重合体の分子の末端に発生した-OH基に、金属アルコキシド及び/またはその加水分解物が反応し、-OH基を消滅させることができる。このため、1450~1550nmの波長範囲において生じる光伝播損失を低減させることができる。

【0011】

例えば、金属原子MがSiの場合、有機金属重合体の分子の末端には、-Si-O-Rで表されるアルコキシ基が存在する場合がある。このアルコキシ基は、水分を吸収して、加水分解し、以下のようにしてシラノール基を発生する。

【0012】

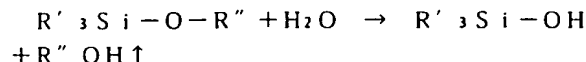


上記の反応で発生したROHは、揮発する。上記のシラノール基が存在すると、上述のように、1500nm近傍における光伝播損失が大きくなる。

【0013】

本発明に従い、加水分解可能な基を1つだけ有する金属アルコキシド及び/またはその加水分解物が含有されていると、上記のようにして発生したシラノール基を消滅させることができる。例えば、以下の式で示されるアルコキシ基を1つだけ有するアルコキシシランは、水分を吸収して以下のようにして加水分解する。

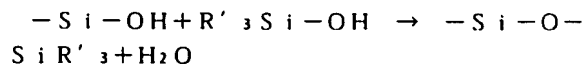
【0014】



なお、上記の反応において、R''OHは揮発する。上記のようにして生成した加水分解物は、有機金属重合体

の末端のシラノール基と以下のようにして反応する。

【0015】



上記の反応により、有機金属重合体の分子の末端におけるシラノール基が消滅する。このため、本発明によれば、波長 1500 nm 近傍における光伝播損失を低減することができる。

【0016】

上記のように、金属アルコキシドは加水分解され、加水分解物として作用するので、金属アルコキシドの形態で含まれていてもよいし、加水分解物の形態で含まれていてもよい。また、有機金属アルコキシドまたはその加水分解物が、有機金属重合体に結合しない状態で含有されている場合、有機金属重合体において新たに水分を吸収してその末端にシラノール基等が発生した場合、このシラノール基等に、結合していない状態の金属アルコキシドまたはその加水分解物が作用し、上記のようにしてシラノール基等を消滅させることができる。

【0017】

本発明において、上記金属アルコキシドまたはその加水分解物は、フッ素原子を含有するものであってもよい。すなわち、炭化水素部分における水素をフッ素原子に置換したような金属アルコキシド及びその加水分解物であってもよい。フッ素原子を含有することにより、長波長領域における光損失をさらに低減することが可能となる。

【0018】

本発明の第 2 の局面に従う有機金属ポリマー材料は、 $-\text{M}-\text{O}-\text{M}-$ 結合（M は金属原子）を有する有機金属重合体中に、無水有機酸及び／または有機酸が含有されていることを特徴としている。

【0019】

無水有機酸は、水分を吸収し加水分解するので、無水有機酸が含まれていることにより、有機金属重合体中の水分を減少させることができる。これにより水分が原因となる吸収が減少し、無水有機酸のみを添加することによっても、1300～1350 nm 及び 1450～1550 nm の波長範囲での光伝播損失を低減させることができる。また、有機金属重合体中に含有された有機酸は

、シラノール基等の反応を促進する。このため、シラノール基等が消滅するのを促進することができる。例えば、有機金属重合体の分子の末端のシラノール基等同志の反応も促進することができる。

【0020】

無水有機酸及び／または有機酸は、本発明の第 1 の局面における有機金属重合体中にも含有されていることが好ましい。すなわち、加水分解可能な基を 1 つだけ有する金属アルコキシド及び／またはその加水分解物とともに、無水有機酸及び／または有機酸が含有されていることで、無水有機酸による水分の除去に加え、加水分解可能な基を 1 つだけ有する金属アルコキシドの加水分解物が有機金属重合体の分子の末端に発生した $-\text{OH}$ 基と反応し、 $-\text{OH}$ 基を消滅させる反応が促進され、さらに 1450～1550 nm の波長範囲での光伝播損失の低減が可能となる。

【0021】

特許文献 3 及び特許文献 4 においては、加水分解性シラン化合物の加水分解反応を促進する目的で、触媒としてトリフルオロ酢酸を用いている。これは水を添加して反応を進めるゾルゲルプロセスの途中で反応溶液を酸性にするために添加されているものであり、無水トリフルオロ酢酸ではない。なぜならば、無水トリフルオロ酢酸は水と激しく反応し、直ちにトリフルオロ酢酸に変化するためである。また、本発明のように、最終生成物（硬化物）中に添加することや、酸無水物による光損失低減の効果については、何ら開示されていない。

【0022】

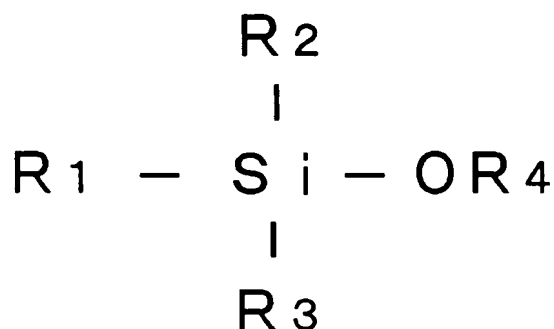
また、無水トリフルオロ酢酸またはトリフルオロ酢酸を添加する場合、その添加量は、赤外吸収分光分析で検出可能なレベルであることが好ましい。具体的には、トリフルオロ酢酸の吸収ピーク高さ（ 1780 cm^{-1} 付近）／ SiO に起因する吸収ピーク高さ（ 1100 cm^{-1} 付近）の比が 0.05 以上であることが好ましい。

【0023】

上記金属アルコキシドまたはその加水分解物がアルコキシシランまたはその加水分解物である場合、以下の一般式で表されるものが一例として挙げられる。

【0024】

【化 1】



【0025】

(ここで、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、炭素数1～15の有機基であり、好ましくはアルキル基である。また、 R_4 は、炭素数1～4のアルキル基である。)

具体例としては、トリメチルアルコキシシラン、トリエチルアルコキシシランなどのトリアルキルアルコキシシランが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基及びエトキシ基等が挙げられる。

【0026】

上記無水有機酸の具体例としては、無水トリフルオロ酢酸、無水酢酸、無水プロピオン酸などが挙げられる。特に好ましくは無水トリフルオロ酢酸が用いられる。上記有機酸の具体例としては、トリフルオロ酢酸、酢酸、プロピオン酸などが挙げられる。特に好ましくはトリフルオロ酢酸が用いられる。

【0027】

本発明において、有機金属重合体は、例えば、少なくとも2つの加水分解可能な基を有する有機金属化合物の加水分解及び重縮合反応により合成することができる。このような有機金属化合物として、例えば、有機基を含有するトリアルコキシシランまたはジアルコキシシランが挙げられる。有機基としては、アルキル基、アリール基、アリール含有基などが挙げられる。アリール基としては、フェニル基が好ましい。さらに好ましいものとしては、フェニルトリアルコキシシラン、ジフェニルジアルコキシシランが挙げられ、より好ましくは、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランである。

【0028】

また、上記有機金属化合物として、加熱及び/またはエネルギー線照射により架橋する官能基を有する有機金属化合物が含有されていることが好ましい。エネルギー線としては、紫外線、電子線などを挙げることができる。このような架橋する官能基としては、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、スチリル基、エポキシ基、及びビ

ニル基が挙げられる。従って、これらの官能基を有するトリアルコキシシランが好ましく用いられる。

【0029】

アクリロキシ基、メタクリロキシ基、スチリル基、及びビニル基などのラジカル重合性官能基を含有する場合には、ラジカル系の重合開始剤が含まれていることが好ましい。ラジカル系重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、オキシーフェニル-アセチックアシッド-2-(2-オキソ-2-フェニル-アセトキシ-エトキシ)-エチル-エステル、オキシーフェニル-アセチックアシッド-2-(2-ヒドロキシ-エトキシ)-エチル-エステル、及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0030】

また、エポキシ基を有する有機金属化合物が含まれている場合には、硬化剤が含有されていることが好ましい。このような硬化剤としては、アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、リン系硬化剤、酸無水物系硬化剤などが挙げられる。具体的には、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラエチレンペンタミンなどが挙げられる。

【0031】

官能基を有する有機金属化合物と、官能基を有しない有機金属化合物を混合して用いる場合、混合割合は重量比(官能基を有する有機金属化合物：官能基を有しない有機金属化合物)で、5～95：95～5であることが好ましい。

【0032】

上記金属アルコキシドまたはその加水分解物の含有量は、有機金属重合体100重量部に対し、0.1～15重量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.2～2.0重量部である。

【0033】

また、無水有機酸または有機酸の含有量は、有機金属

重合体100重量部に対し、0.1～10重量部であることが好ましく、さらに好ましくは1～5重量部である。

【0034】

本発明において、上記金属アルコキシド及びその加水分解物、並びに無水有機酸及び有機酸は、有機金属重合体を硬化させる前の前駆体（液体）を合成する過程で添加してもよいし、前駆体を硬化させる直前に添加させてもよい。また、硬化後の有機金属重合体に湿潤させるなどの方法により添加してもよい。

【0035】

本発明において、有機金属重合体の—M—O—M—結合におけるMは、好ましくは、Si、Ti、NbまたはZrもしくはこれらの金属の組み合わせであり、特に好ましくはSiである。Siである場合、有機金属重合体は、例えばシリコン樹脂から形成することができる。また、少なくとも1種のアルコキシシランの加水分解及び重縮合反応により合成したものであってもよい。この場合、アルコキシシランのうちの少なくとも1種は、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、スチリル基、ビニル基またはエポキシ基を有するトリアルコキシシランであ

【0036】

本発明においては、有機金属重合体中に、有機金属重合体と屈折率が異なる材料からなる粒子が少なくとも1種類含有されていてもよい。このような粒子を含有させることにより、有機金属ポリマー材料の屈折率を制御することができる。粒子のサイズは5nm～1μmの範囲内であることが好ましく、特に光学用材料として用いる場合には、光散乱を低減するため10nm～20nmのサイズであることが好ましい。

【0037】

粒子としては、無機系材料からなる粒子及び有機系材料からなる粒子を用いることができるが、特に金属酸化物粒子が好ましく用いられる。金属酸化物粒子としては、酸化ケイ素、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化チタニウム、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化ランタンなどが挙げられる。これらの中でも、特に酸化ケイ素、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化チタニウムが好ましく用いられる。

【0038】

また、有機金属重合体における金属原子Mが、Siである場合、赤外吸収スペクトルにおいて、(3400cm⁻¹付近のSi—OH結合の吸収ピークの高さ)/(2900cm⁻¹付近のC—H結合の吸収ピークの高さ)の比が0.2以下となるように、有機金属重合体中のシラノール基(Si—OH)の量が調整されていることが好ましい。このピーク比を0.2以下とすることにより、波長500～1100nm、1300～1350nm、及び1450～1550nmにおけるそれぞれの光伝搬

損失を1.5dB/cm以下にすることができる。

【0039】

本発明において、上記金属アルコキシドまたはその加水分解物の沸点は、有機金属重合体の熱硬化温度以下であることが好ましい。これにより、有機金属重合体中に過剰に含有された金属アルコキシドまたはその加水分解物を加熱により蒸発除去することができる。

【0040】

また、上記無水有機酸または有機酸の沸点も、上記有機金属重合体の熱硬化温度以下であることが好ましい。これにより、過剰の無水有機酸または有機酸を加熱により蒸発除去することができる。

【0041】

本発明の有機金属ポリマー材料は、波長500～1100nm、1300～1350nm及び1450～1550nmの範囲におけるそれぞれの光伝播損失が1.5dB/cm以下であることが好ましい。

【0042】

本発明の有機金属ポリマー材料には、さらに添加物として、有機重合体が含有されていてもよい。有機重合体としては、アクリレート系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ウレタンアクリレート系樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂、エポキシアクリレート系樹脂などが挙げられる。有機重合体の添加量としては、5～95重量%の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは20～60重量%の範囲内である。

【0043】

本発明の製造方法は、上記本発明の有機金属ポリマー材料を製造することができる方法であり、少なくとも2つの加水分解可能な基を有する第1の有機金属化合物と、加熱及び／またはエネルギー線の照射により架橋する官能基と少なくとも2つの加水分解可能な基とを有する第2の有機金属化合物との混合物を加水分解し重縮合させる工程と、この重縮合物に、加水分解可能な基を1つだけ有する金属アルコキシド及び／またはその加水分解物を添加する工程と、添加後の重縮合物を加熱またはエネルギー線照射することにより、官能基による架橋反応を生じさせて重縮合物を硬化させる工程とを備えることを特徴としている。

【0044】

本発明の製造方法における好ましい局面においては、上記重縮合物に、金属アルコキシド及び／またはその加水分解物とともに、無水有機酸及び／または有機酸を添加することを特徴としている。

【0045】

本発明の他の局面に従う製造方法は、少なくとも2つの加水分解可能な基を有する第1の有機金属化合物と、加熱及び／またはエネルギー線の照射により架橋する官能基と少なくとも2つの加水分解可能な基とを有する第2の有機金属化合物との混合物を加水分解し重縮合させ

る工程と、重縮合物に、無水有機酸及び／または有機酸を添加する工程と、添加後の重縮合物を加熱またはエネルギー線照射することにより、官能基による架橋反応を生じさせて重縮合物を硬化させる工程とを備えることを特徴としている。

【0046】

本発明の光学部品は、上記本発明の有機金属ポリマー材料または上記本発明の方法により製造された有機金属ポリマー材料を用いて形成したことを特徴としている。

【0047】

本発明の接着剤組成物は、上記本発明の有機金属ポリマー材料または上記本発明の方法で製造された有機金属ポリマー材料からなることを特徴としている。

【0048】

本発明の接着剤組成物を用い、複数の光学部品を接合することにより光学部品を作製することができる。

【0049】

本発明の積層構造体は、上記本発明の有機金属ポリマー材料または上記本発明の方法で製造された有機金属ポリマー材料を用いて基板上に形成した積層構造体であり、金属原子Mに結合したOH基の量が基板側において多く、積層構造体の表面側において少ないことを特徴としている。

【0050】

このように、基板側におけるOH基の量を多くし、積層構造体表面側におけるOH基の量を少なくすることにより、基板との密着性を向上させることができる。例えば、金属原子MがSiである場合、Si—OH基の量を基板側において多く、表面側において少ない構造とする。

【0051】

積層構造体内でOH基の量について傾斜構造を形成することにより、積層構造体の表面の物性を損なうことなく、基板との密着性が良好な構造体を形成することができる。例えば、OH基の量が少ない方が耐熱性等の物性において優れているが、本発明の積層構造体では、表面側におけるOH基の量を少なくすることができるので、耐熱性等の物性に優れた構造体とすることができる。また、OH基の量が少ない方が光損失を小さくすることができるが、本発明の積層構造体では表面側におけるOH基の量を少なくすることができるので、光損失の少ない光デバイス等の部材を形成することができる。

【0052】

有機重合体と基板との密着性を向上させる方法として、特許文献5及び6においては、有機成分と無機成分の成分比を変化させる方法が開示されている。しかしながら、このような方法においては、基板側と表面側において物性が大きく異なってしまう例えば、有機成分が多い領域では、耐熱性が低下するなどの問題を生じる。

【発明の効果】

【0053】

本発明の有機金属ポリマー材料は、—M—O—M—結合を有する有機金属重合体からなるものであるため、高い耐熱性を有している。また、加水分解可能な基を1つだけ有する金属アルコキシド及び／またはその加水分解物を含有しているため、有機金属重合体の分子の末端に存在するシラノール基等を消滅させることができ、1450～1550nmの波長範囲における光伝播損失を低減することができる。このため、優れた透光性を有している。

【0054】

本発明の有機金属ポリマー材料は、高い耐熱性を有し、かつ優れた透光性、さらには、フレキシブルであるという特徴も有するものであるため、電気配線用基板、機械部品用材料、反射防止膜、表面保護膜等の各種コーティング材料、光送受信モジュールや光スイッチ、光変調器等の光通信デバイス、光導波路、光ファイバー、レンズアレイ等の光伝搬路構造及びそれらを含む光ビームスプリッタ等の光デバイス、インテグレートレンズ、マイクロレンズアレイ、反射板、導光板、投射用スクリーン等の表示デバイス（ディスプレイまたは液晶プロジェクター等）関連光学素子、眼鏡、CCD用光学系、レンズ、複合型非球面レンズ、2P（Photoreplication Process）レンズ、光学フィルタ、回折格子、干渉計、光結合器、光合分波器、光センサー、ホログラム光学素子、その他光学部品用材料、光起電力素子、コンタクトレンズ、医療用人工組織、発光ダイオード（LED）のモールド材等に有用な材料である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0055】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

【0056】

（実施例1～15及び比較例1～2）

以下の各実施例及び各比較例において、材料の合成は、以下の工程Pまたは工程Qにより行われる。

【0057】

<工程P>

（1）

表1に示す有機金属化合物A：5.5ml（実施例1の場合5.4g）

表1に示す有機金属化合物B：5.8ml（実施例1の場合6.2g）

反応触媒としての塩酸を含む水溶液（濃度2Nの塩酸：1.65ml）

エタノール：20.5ml

を混合した後、24時間放置することにより有機金属化合物A及び有機金属化合物Bを加水分解し、重縮合させた。

【0058】

(2)

得られた重縮合物の液 4 ml をシャーレにとり、重合開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルーケトン を 10 mg 溶解した後、100℃で加熱することにより、エタノールを蒸発除去し、約 1 g の粘性液体 A を得た。

【0059】

粘性液体 A 1 g に

表 1 に示す金属アルコキシド X : 3 ml (実施例 1 の場合 2.3 g)

表 1 に示す有機酸 Y : 0.8 ml (実施例 1 の場合 1.2 g)

を混合し、24 時間放置した後、100℃に加熱乾燥することにより、過剰の金属アルコキシド X 及び有機酸 Y を蒸発除去し、粘性液体 B を得た。

【0060】

(3)

粘性液体 B に紫外線 (波長 365 nm) を照射し、硬化させて固体化した。

【0061】

<工程 Q>

(1)

表 1 に示す有機金属化合物 A : 5.5 ml (実施例 4 の場合 5.4 g)

表 1 に示す有機金属化合物 B : 5.8 ml (実施例 4 の場合 6.2 g)

反応触媒としての塩酸を含む水溶液 (濃度 2 N の塩酸) : 1.65 ml

エタノール : 20.5 ml

を混合した後、24 時間放置することにより、有機金属化合物 A 及び有機金属化合物 B を加水分解し、重縮合させた。

【0062】

(2)

得られた重縮合物の溶液 4 ml をシャーレにとり、重合開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルーケトン を 10 mg 溶解した後、100℃で加熱することにより、エタノールを蒸発除去して、約 1 g の粘性液体 A を得た。

【0063】

(3)

粘性液体 A 1 g に

表 1 に示す金属アルコキシド X : 0.02 ml (実施例 4 の場合 15 mg)

表 1 に示す有機酸 : 0.01 ml (実施例 4 の場合 15 mg)

を混合し、攪拌することにより粘性液体 C を得た。

【0064】

(4)

粘性液体 C に紫外線 (波長 365 nm) を照射し、硬

化させて固体化した。

【0065】

以下、各実施例及び各比較例において用いた原料について説明する。

【0066】

(実施例 1)

有機金属化合物 A として 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランを用い、有機金属化合物 B としてフェニルトリメトキシシランを用い、金属アルコキシドとしてトリメチルエトキシシランを用い、有機酸 Y として無水トリフルオロ酢酸を用いた。

【0067】

(実施例 2)

有機酸 Y としてトリフルオロ酢酸を用いる以外は、実施例 1 と同様にした。

【0068】

(実施例 3)

金属アルコキシド X を用いない以外は、実施例 1 と同様にした。

20 【0069】

(実施例 4)

工程 Q により合成する以外は、実施例 1 と同様にして作製した。

【0070】

(実施例 5)

金属アルコキシド X 及び有機酸 Y の量を実施例 4 の 3 分の 1 にする以外は、実施例 4 と同様にして作製した。

【0071】

(実施例 6)

30 有機金属化合物 B としてトリフルオロプロピルトリメトキシシランを用いる以外は、実施例 1 と同様にした。

【0072】

(実施例 7)

有機酸 Y を用いない以外は、実施例 1 と同様にした。

【0073】

(実施例 8)

有機金属化合物 B としてシリコーン樹脂の原料である、末端シラノール型ポリジメチルシロキサン ($\text{OH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$) ($n = \text{平均 } 2000$) を用いる
40 以外は、実施例 1 と同様にした。

【0074】

(実施例 9)

有機金属化合物 A として 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用い、有機金属化合物 B としてジルコニウムイソプロポキシドを用いる以外は、実施例 1 と同様にした。

【0075】

(実施例 10)

50 有機金属化合物 A として 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを用い、有機金属化合物 B としてチタ

ンイソプロポキシドを用いる以外は、実施例 1 と同様にした。

【0076】

(比較例 1)

金属アルコキシド X 及び有機酸 Y を用いないこと以外は、実施例 1 と同様にした。

【0077】

(比較例 2)

有機金属化合物 B として末端シラノール型ポリジメチルシロキサンを用いる以外は、比較例 1 と同様にした。 10

【0078】

(実施例 11～15)

表 2 に示す、有機金属化合物 A 及び B、金属アルコキシド X、並びに有機酸 Y を用いて粘性液体 B を合成し、これに紫外線を照射して硬化させた。

【0079】

[光伝播損失の評価]

上記の粘性液体 B または C を、1 mm の厚みの石英ガラス基板の上に滴下し、紫外線 (波長 365 nm) を照射し、硬化させてサンプルとした。サンプルは 2 種類作製し、サンプルの厚みはそれぞれ 70 μm 及び 300 μm であった。これらのサンプルを用いて、分光光度計により、透過率を求め、その透過率から波長 500～1100 nm、1300～1350 nm、及び 1450～1550 nm の範囲における光伝播損失 (dB/cm) を測定した。結果を表 1 及び表 2 に示す。 20

【0080】

また、実施例 1 のサンプルにおける波長と光伝播損失の関係を図 2 に示す。また、図 3 には比較例 1 のものを示す。

【0081】

[赤外吸収分光分析]

上記各サンプルを用い、赤外吸収分光 (IR) 分析を行った。図 1 (a) 及び図 13 (a) は実施例 1 のものであり、図 1 (b) 及び図 13 (b) は比較例 1 のものである。図 13 (a) 及び図 13 (b) は、波数範囲を 800～4000 cm^{-1} とした IR スペクトルである。また、図 14 (a) 及び図 14 (b) は、実施例 1 及び比較例 1 の光照射前の前駆体 (液体) の IR スペクトルを示している。図 1 (a) 及び図 13 (a) と図 1 (b) 及び図 13 (b) の比較から明らかなように、本発明に従う実施例 1 のサンプルにおいては、3400 cm^{-1} 付近におけるシラノール基 (SiOH 基) のピークが消滅していることがわかる。これは、金属アルコキシド X を含有させることにより、有機金属重合体におけるシラノール基とこれを反応させ、シラノール基を消滅させたためであると考えられる。 40

【0082】

また、赤外吸収分光分析において、トリフルオロ酢酸の吸収ピーク高さ (1780 cm^{-1} 付近) / Si-O に 50

起因する吸収ピーク高さ (1100 cm^{-1} 付近) の比率の値を表 1 及び表 2 に示した。

【0083】

本発明の有機金属ポリマー材料の硬化物は、金属原子 M が Si である場合、上述のように、IR スペクトルにおいて、(3400 cm^{-1} 付近の Si-OH 結合の吸収ピークの高さ) / (2900 cm^{-1} 付近の C-H 結合の吸収ピークの高さ) の比が 0.2 以下となるように、シラノール基 (Si-OH) が含まれていることが好ましい。このピーク比を 0.2 以下とすることにより、波長 500～1100 nm、1300～1350 nm、及び 1450～1550 nm におけるそれぞれの光伝播損失を 1.5 dB/cm 以下にすることができる。実施例 1、5 及び 7 並びに比較例 1 における上記 IR スペクトルのピーク比を以下に示す。

【0084】

実施例 1 : 0.08

実施例 5 : 0.2

実施例 7 : 0.12

比較例 1 : 0.42

【0085】

[アルコキシド加水分解物の残存量の測定]

硬化させた有機金属重合体中におけるトリメチルシラノールの量を測定した。具体的には、固体材料中のトリメチルシラノールを溶媒で抽出し、その抽出液をガスクロマトグラフィーで測定した。測定結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0086】

[反応生成物の分析]

トリメチルエトキシシラン及びトリフルオロ酢酸を用いて作製した固体材料中において、生成した化合物の分析をさらに詳細に行った。具体的には、熱抽出ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて分析した。この装置では、サンプルを加熱することにより脱離する物質を質量分離ガスクロマトグラフィーに導入して分析を行う。分析の結果、トリフルオロ酢酸を用いたサンプルからはトリフルオロ酢酸に起因するエステル ($\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) が検出され、トリメチルエトキシシランを用いたサンプルからはトリメチルエトキシシランの加水分解重縮合物であるヘキサメチルジシロキサン ($(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$) が検出され、トリフルオロ酢酸とトリメチルエトキシシランの両方を用いたサンプルからは両方の化合物が検出された。これらの物質を検出することにより、材料合成工程等においてトリフルオロ酢酸及びトリメチルエトキシシランが添加されたことを確認することができる。 30

【0087】

[透過率の維持率の測定]

上記サンプルを用い、1550 nm における透過率の経時変化を評価した。具体的には、室温で 1000 時間

放置した時の放置前と放置後の透過率を測定し、（放置後の透過率）／（放置前の透過率）×100を、透過率の維持率として表1及び表2に示した。

【0088】

【表1】

	合成 工程	有機金属化合物 A	有機金属化合物 B	金属アロキッド X	有機酸 Y	光伝播損失 (dB/cm)			IR 分析での ピーク強度比 (1780cm ⁻¹ 付近) (1100cm ⁻¹ 付近)	アロキッド 加水分 解物の 残存量 (重量%)	透過率の 維持率 (%)
						500～ 1100 nm	1300～ 1350 nm	1450～ 1550 nm			
実 施 例	1	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	フェニルトリメチルシラン	トリメチルヒドரசィン	無水トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	0.8	0.1	1	98
	2	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	フェニルトリメチルシラン	トリメチルヒドரசィン	トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	0.9	0.08	0.94	96
	3	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	フェニルトリメチルシラン	なし	無水トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	1.2	0.8	0	90
	4	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	フェニルトリメチルシラン	トリメチルヒドரசィン	無水トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	1.0	0.1	1.2	98
	5	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	フェニルトリメチルシラン	トリメチルヒドரசィン (実施例4の 1/3の量)	無水トリフルオロ酢酸 (実施例4の 1/3の量)	0.5 以下	0.5 以下	1.5	0.03	0.2	95
	6	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	トリフルオロプロピル トリメチルシラン	トリメチルヒドரசィン	無水トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	0.7	0.05	0.9	97
	7	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	フェニルトリメチルシラン	トリメチルヒドரசィン	なし	0.5 以下	0.5 以下	1.2	0	0.97	93
	8	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	末端シラノール型 ポリジメチルシロキサン	トリメチルヒドரசィン	無水トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	0.8	0.1	1.1	98
	9	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	ジメチルアミノ プロピル アロキッド	トリメチルヒドரசィン	無水トリフルオロ酢酸	1.0	0.7	1.0	0.2	0.86	95
	10	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	チンイソプロピル アロキッド	トリメチルヒドரசィン	無水トリフルオロ酢酸	1.0	0.9	1.0	0.2	1.05	94
比 較 例	1	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	フェニルトリメチルシラン	なし	なし	0.5 以下	0.7	2.6	0	0	86
	2	3-タタリロキシプロピル トリメチルシラン	末端シラノール型 ポリジメチルシロキサン	なし	なし	0.5以 下	0.5以 下	1.8	0	0	88

【0089】

23

(13)

【表2】

特開2005-298796

24

	合成 工程	有機金属化合物 A	有機金属化合物 B	金属アノキド X	有機酸 Y	光伝播損失 (dB/cm)			IR 分析での ピーク強度比 (1780cm ⁻¹ 付近) / (1100cm ⁻¹ 付近)	アノキド 加水分 解物の 残存量 (重量%)	透過率の 維持率 (%)
						500～ 1100 nm	1300～ 1350 nm	1450～ 1550 nm			
実 施 例	11	P-スチリルトリメチルシラン	フェニルトリメチルシラン	トリメチルアノキド	無水トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	0.9	0.1	1	98
	12	ビニルトリメチルシラン	フェニルトリメチルシラン	トリメチルアノキド	無水トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	0.9	0.1	0.95	98
	13	3-アクリロキシプロピル トリメチルシラン	フェニルトリメチルシラン	トリメチルアノキド	無水トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	0.8	0.1	1.1	98
	14	3-メタクリロキシプロピル トリメチルシラン	ジフェニルトリメチルシラン	トリメチルアノキド	無水トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	0.8	0.1	1	98
	15	3-メタクリロキシプロピル トリメチルシラン	ベンジルトリメチルシラン	トリメチルアノキド	無水トリフルオロ酢酸	1.0	0.8	1.1	0.2	1.1	94

表1及び表2に示すように、本発明に従う実施例1～15は、比較例1～2に比べ、1450～1550nmの波長領域における光伝播損失が低減していることがわかる。これは、有機金属重合体中におけるシラノール基が、金属アルコキシドX及び／または有機酸Yの添加により減少したためである。

【0091】

また、アルコキシド残存量が多いものが、透過率の維持率が高くなる傾向にあることがわかる。従って、有機金属重合体中にアルコキシドが残存していることにより透過率の維持率を高めることができる。これは、有機金属重合体に吸収される水分により発生するシラノール基

を、アルコキシドが消滅させるためであると考えられる。

【0092】

(実施例15-1～15-7)

表3に示す有機金属化合物A及びB、金属アルコキシドX、並びに有機酸Yを用いて、粘性液体Bを合成し、これに紫外線を照射して硬化させた。硬化させたサンプルについて、実施例11～15と同様にして評価し、結果を表3に示した。

【0093】

【表3】

	合成工程	有機金属化合物 A	有機金属化合物 B	金属7オキソド X	有機酸 Y	光伝播損失 (dB/cm)			IR 分析での ピーク強度比 (1780cm ⁻¹ 付近) (1100cm ⁻¹ 付近)	7オキソド 加水分解物の 残存量 (重量%)	透過率の 維持率 (%)
						500～ 1100 nm	1300～ 1350 nm	1450～ 1550 nm			
実施例	15-1	3-メタクリロキシプロピル トリエーテル	フェニルトリメチルシリラン (2.9ml)、及びジ フェニルジメチルシリラン (2.9ml)を混合	トリメチルシリラン	無水トリフルオロ酢酸	0.5 以下	0.5 以下	0.8	0.1	1	98
	15-2	3-メタクリロキシプロピル トリエーテル	ジフェニルジメチルシリラン (2.9ml)、及びベ ンチエトキシニオブ (2.9ml)を混合	トリメチルシリラン	無水トリフルオロ酢酸	0.8	0.6	1.0	0.1	1	96
	15-3	3-メタクリロキシプロピル トリエーテル	ジフェニルジメチルシリラン (2.9ml)、及びジ メチルシクロペンチエトキシ ニオブ (2.9ml)を混合	トリメチルシリラン	無水トリフルオロ酢酸	0.9	0.6	0.9	0.2	0.8	97
	15-4	3-メタクリロキシプロピル トリエーテル	ジフェニルジメチルシリラン (2.9ml)、及びタ ンソキシニオブ (2.9ml)を混合	トリメチルシリラン	無水トリフルオロ酢酸	0.9	0.8	0.9	0.2	1	96
	15-5	3-メタクリロキシプロピル トリエーテル	フェニルトリメチルシリラン (2.9ml)、及びベ ンチエトキシニオブ (2.9ml)を混合	トリメチルシリラン	無水トリフルオロ酢酸	0.8	0.6	1.0	0.1	1	96
	15-6	3-メタクリロキシプロピル トリエーテル	フェニルトリメチルシリラン (2.9ml)、及びジ メチルシクロペンチエトキシ ニオブ (2.9ml)を混合	トリメチルシリラン	無水トリフルオロ酢酸	0.9	0.6	0.9	0.2	0.8	97
	15-7	3-メタクリロキシプロピル トリエーテル	フェニルトリメチルシリラン (2.9ml)、及びタ ンソキシニオブ (2.9ml)を混合	トリメチルシリラン	無水トリフルオロ酢酸	0.9	0.8	0.9	0.2	1	96

【0094】

(実施例15-8～15-11)

有機金属ポリマー材料を、以下の工程Rにより合成し 50

た。

【0095】

<工程R>

表4に示す有機金属化合物A及びB、金属アルコキシドX、並びに有機酸Yを用いて、工程Pと同様にして粘性液体Bを合成した。また、表4に示す粒子Zを溶媒Sに10重量%の割合となるように添加して混合分散し、粒子分散液を得た。この粒子分散液1gを、粘性液体B1gに添加攪拌した後、100℃に加熱乾燥することにより、溶媒Sを蒸発除去し、粘性溶液Dを得た。

【0096】

この粘性溶液Dに紫外線を照射して硬化させ、硬化させたサンプルについて上記実施例と同様にして評価し、結果を表4に示した。

【0097】

なお、表4に示した粒子Zの平均粒子サイズは以下の通りである。

【0098】

ZrO₂粒子（実施例15-8）：約10nm

Nb₂O₅粒子（実施例15-9）：約10nm

TiO₂粒子（実施例15-10）：約20nm

SiO₂粒子（実施例15-11）：約10nm

なお、表4には実施例1の評価結果も併せて示している。

【0099】

【表4】

	合 成 工 程	有機金属 化合物 A	有機金属 化合物 B	金属 アルコキシド X	有機酸 Y	粒子 Z	溶媒 S	光伝播損失 (dB/cm)			IR 分析での ピーク強度比 (1780cm ⁻¹ 付近) / (1100cm ⁻¹ 付近)	アルコール 加水分解物の 残存量 (重量%)	透過率の 維持率 (%)	波長 630nm での 屈折 率
								500～ 1100 nm	1300～ 1350 nm	1450～ 1550 nm				
実 施 例	15-8	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシリラン	フェニル トリメトキシシリラン	トリメチル エトキシラン	無水トリ フルオロ酢酸	ZrO ₂	イソプロピルアルコール	1.1	0.7	1.2	0.2	1	96	1.57
	15-9	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシリラン	フェニル トリメトキシシリラン	トリメチル エトキシラン	無水トリ フルオロ酢酸	Nb ₂ O ₅	イタノール	1.2	0.7	1.1	0.2	1	95	1.59
	15-10	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシリラン	フェニル トリメトキシシリラン	トリメチル エトキシラン	無水トリ フルオロ酢酸	TiO ₂	トリエチルアルコール	1.3	0.8	1.1	0.2	1	90	1.59
	15-11	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシリラン	フェニル トリメトキシシリラン	トリメチル エトキシラン	無水トリ フルオロ酢酸	SiO ₂	イタノール	1.0	0.5 以下	1.0	0.1	1	98	1.51
	I	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシリラン	フェニル トリメトキシシリラン	トリメチル エトキシラン	無水トリ フルオロ酢酸	—	—	0.5 以下	0.5 以下	0.8	0.1	1	98	1.52

表4に示す実施例1と実施例15-8～15-11との比較から明らかなように、粒子Zを添加することにより、有機金属ポリマー材料の屈折率を制御することができる。粒子Zとして、 ZrO_2 粒子、 Nb_2O_5 粒子、及び TiO_2 粒子を添加した場合には、屈折率を高めることができる。また、粒子Zとして、 SiO_2 粒子を添加した場合には、屈折率を低くすることができる。

【0101】

(実施例15-12～15-14)

有機金属ポリマー材料を、以下の工程Sにより合成した。

【0102】

<工程S>

(1)

表5に示す有機金属化合物A：10ml

表5に示す有機金属化合物B：4.1ml

反応触媒としての塩酸を含む水溶液（濃度2Nの塩酸：1.65ml）

エタノール：20.5ml

を混合した後、24時間放置することにより有機金属化合物A及び有機金属化合物Bを加水分解し、重縮合させた。

【0103】

(2)

得られた重縮合物の液4mlをシャーレにとり、重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンに10mg溶解した後、100℃で加熱する

ことにより、エタノールを蒸発除去し、約1gの粘性液体Aを得た。

【0104】

粘性液体A1gに

表5に示す金属アルコキシドX：3ml

表5に示す有機酸Y：0.8ml

を混合し、24時間放置した後、100℃に加熱乾燥することにより、過剰の金属アルコキシドX及び有機酸Yを蒸発除去し、粘性液体Bを得た。

【0105】

(3)

粘性液体B0.55gに対し、表5に示す有機重合体Zを0.45g（45重量%）添加した後攪拌して、粘性溶液Eを得た。

この粘性溶液Eに紫外線を照射して硬化させ、硬化させたサンプルについて上記実施例と同様にして評価し、結果を表5に示した。

なお、有機重合体Zとしては、各実施例において以下のものを用いている。

実施例15-12：ウレタンアクリレート系光硬化樹脂

実施例15-13：ポリエステルアクリレート系光硬化樹脂

実施例15-14：エポキシアクリレート系光硬化樹脂

【0106】

【表5】

	合 成 工 程	有機金属 化合物A	有機金属 化合物B	金属カチオン X	有機酸Y	有機重合体 Z	光伝播損失 (dB/cm)			IR分析での ピーク強度比 (1780cm ⁻¹ 付与/ 1100cm ⁻¹ 付与)	700nm 加水分解物の 残存量 (重量%)	透過率の 維持率 (%)
							500~ 1100 nm	1300~ 1350 nm	1450~ 1550 nm			
実 施 例	15-12	3-メチルベンゾイル トリメチルシリル	ジフェニル ジメチルシリル	トリメチル エチルシリル	無水トリ フルオロ酢酸	メタクリレート系 光硬化樹脂	0.5 以下	0.5 以下	1.0	0.08	1	98
	15-13	3-メチルベンゾイル トリメチルシリル	ジフェニル ジメチルシリル	トリメチル エチルシリル	無水トリ フルオロ酢酸	ポリメタクリレート系 光硬化樹脂	0.6	0.7	1.2	0.1	0.95	96
	15-14	3-メチルベンゾイル トリメチルシリル	ジフェニル ジメチルシリル	トリメチル エチルシリル	無水トリ フルオロ酢酸	ポリメタクリレート系 光硬化樹脂	0.5 以下	0.5 以下	1.2	0.1	0.9	94

実施例 15-12 の配合において、ウレタンアクリレート系樹脂の量を 5~95 重量% の範囲で変化させた場合においても、透明な材料が得られ、厚さ 3 mm のサンプルの透過率は波長 630 nm において 80% 以上であった。特に、ウレタンアクリレート系樹脂の量を 20~60 重量% とした時に、高い透過率が得られた。具体的には厚さ 3 mm のサンプルにおいて、波長 630 nm で透過率 90% 以上が得られた。

【0108】

また、有機重合体 Z として、アクリレート系樹脂、エポキシ系樹脂、またはウレタン系樹脂を用いた場合にも、上記と同様の結果が得られた。

【0109】

〔各種特性の評価〕

実施例 1 で作製したサンプルを用い、各種特性を評価した。

【0110】

(1) ガラス転移温度

動的粘弾性測定装置を用いて、ガラス転移温度を評価した。図 15 はこの結果を示す図である。図 15 において、 E' は、貯蔵弾性率、 E'' は損失弾性率、 $TAN\ DELTA$ は損失正接を示す。 E' 、 E'' 及び $TAN\ DELTA$ は共に 350℃ 付近までは変化がない。従って、実施例 1 で作製したサンプルは、300℃ 以上の高いガラス転移温度を有することがわかる。

【0111】

(2) 熱変形温度

熱機械分析装置（島津製作所製、TMA-50）を用いて熱変形温度を測定した。この装置を用いて、一定荷重で圧子を材料表面に押しつけた状態で材料を加熱し、材料が軟化することにより圧子が材料中に侵入する際の変位とその時の温度を測定した。測定結果を図 16 に示す。

【0112】

図 16 に示すように、380℃ 付近で圧子の位置の変化量が大きくなっており、サンプルは 350℃ 以上の高い熱変形温度を有することがわかる。

【0113】

(3) 屈折率の温度依存性

プリズムカプラ装置を用い、測定波長 630 nm で屈折率の温度依存性を測定した。測定結果を図 17 に示す。図 17 に示す直線の勾配から、サンプルの屈折率温度依存性は約 $2 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ であることがわかる。

【0114】

(4) 複屈折特性の測定

プリズムカプラ装置を用い、測定波長 630 nm 及び 1300 nm で、複屈折特性を測定した。複屈折特性として、ここでは、TE モードの屈折率と TM モードの屈折率の差 (Δn) の絶対値で評価した。サンプル数を 1

0 個として測定した結果、波長 630 nm 及び 1300 nm の両波長において、 Δn は 0.0005 以下の値が得られた。

【0115】

(5) 密度の測定

水中置換法（JIS K7112-1980）に従ってサンプルの密度を測定した結果、23℃ で約 $1.2\text{ g} / \text{cm}^3$ であった。また、この密度を用いて計算した体積硬化収縮率は、約 3.5% であった。

【0116】

(6) 屈折率制御範囲の測定

実施例 1 において、有機金属化合物 A (MP TES) 及び有機金属化合物 B (Ph TMS) の混合割合を変化させたサンプルを作製し、得られた各サンプルについて屈折率の測定を行った。屈折率は、プリズムカプラ装置を用い、測定波長 630 nm で測定した。

【0117】

図 18 は、サンプル中の MP TES 含有量（重量%）とサンプルの屈折率との関係を示す図である。図 18 に示すように、有機金属化合物 A 及び B の混合割合を変化させることにより、屈折率の制御が可能であることがわかる。

【0118】

(7) 吸水率の測定

上記 (6) において作製した、有機金属化合物 A (MP TES) 及び有機金属化合物 B (Ph TMS) の混合割合を変化させた各サンプルについて吸水率を測定した。測定した吸水率は、23℃ の水に 24 時間放置したときの吸水率であり、JIS K7209-1984 に従って測定した。この結果、全てのサンプルの吸水率は 1 重量% 以下であった。

【0119】

(8) 前駆体（硬化前の液体）の分子量

実施例 1 における紫外線照射前の前駆体について、その重合度をゲル浸透クロマトグラフ分析法で測定した。溶離液としてはクロロホルムを用いた。その結果、重量平均分子量は約 2000 であった。

【0120】

(9) 硬化方法の違いによる複屈折特性の変化

実施例 1 の粘性液体 B を加熱して硬化した場合に得られる有機金属ポリマー材料の複屈折特性と、実施例 1 の粘性液体 B を紫外線で硬化した場合に得られる有機金属ポリマー材料の複屈折特性とを比較検討した。ガラス基板の上に、粘性液体 B を滴下し、100℃、120℃、140℃、160℃、及び 180℃ の各温度で加熱硬化させ、硬化塗膜（厚み 20 μm ）について、上記と同様にプリズムカプラ装置を用い、測定波長 630 nm で複屈折特性を評価した。評価結果を図 21 に示す。なお、加熱時間は、1 時間とした。

【0121】

また、上記と同様にガラス基板上に粘性液体Bを滴下した後、室温において紫外線（波長365nm）を強度約4μmW/cm²となるように照射し、粘性液体Bを硬化させた。紫外線照射時間は、10分、20分、40分及び60分とした。硬化塗膜（厚み20μm）について、上記と同様にして複屈折特性を評価し、評価結果を図22に示した。

【0122】

図21に示すように、加熱温度が100℃及び120℃の場合は硬化することができなかった。また、図22に示すように、紫外線照射時間が10分の場合は硬化することができなかった。図21から明らかなように、加熱温度が高くなるにつれて、複屈折が大きくなる傾向が認められた。これに対し、紫外線照射による硬化の場合には、図22に示すように、紫外線照射時間を増加しても、複屈折の変化はほとんど認められなかった。加熱温度が高くなるにつれて、複屈折が大きくなる原因としては、基板であるガラスと有機金属ポリマー材料における熱膨張係数の違いが影響しているものと思われる。

【0123】

図23は、180℃1時間で加熱硬化した有機金属ポリマー材料のIRチャートを示す図である。図23及び図13（a）に示すように、加熱硬化の場合と紫外線硬化の場合において、ほぼ同じピークが得られており、ほぼ同じ硬化物が得られていることがわかる。

【0124】

以上のことから、低い複屈折を有する有機金属ポリマー材料を形成したい場合には、紫外線硬化が好ましいことがわかる。

【0125】

（10）屈折率と複屈折の関係

実施例1において有機金属化合物AとBの混合比率を変化させ、これによって屈折率を変化させ、屈折率と複屈折との関係を検討した。

図24は、有機金属A及びBの混合比率を変化させた場合の屈折率と複屈折を示す図である。図24から明らかなように、屈折率を変化させても、複屈折はほとんど変化しておらず、低い複屈折が得られることがわかる。

【0126】

（実施例16）

実施例1の粘性液体Bを用いて、シリンドリカルレンズを作製した。図4（a）に示すように、直径5mm深さ10mmの円柱状の凹部2aを有するシリコンゴム製の型2を用い、図4（b）に示すように、型2の凹部2aに粘性液体Bからなる溶液1を流し込んだ。

【0127】

次に、図4（c）に示すように、紫外線3を照射し、溶液1を硬化させてシリンドリカルレンズ4を作製した。

【0128】

（実施例17）

実施例1の粘性液体Bを用いて、半球面レンズを作製した。図5（a）に示すように、直径5mmの半球状の凹部2aを有するシリコンゴム製の型2を用い、図5（b）に示すように、型2の凹部2aに、粘性液体Bからなる溶液1を流し込み、図5（c）に示すように、紫外線3を照射して、溶液を硬化させ、半球面レンズ5を作製した。

【0129】

（実施例18）

図6（a）に示すように、実施例16で作製したシリンドリカルレンズ4と、実施例17で作製した半球面レンズ5と、実施例1の粘性液体Bからなる溶液1を接着剤として用いて貼り合わせた。

【0130】

図6（b）に示す状態で紫外線3を照射し、接着剤6を硬化させて、図6（c）に示すような砲弾型レンズ7を作製した。

【0131】

（実施例19）

図7（a）に示すように、実施例16で作製したシリンドリカルレンズ4に、ビームサイズ2mm×5mmの矩形ビーム10（波長1550nm）を入射し、出射光を赤外線カメラ11で観察した。この結果、0.1mm×5mmのスポットサイズのビームが得られ、シリンドリカルレンズ4が集光特性を有することが確認された。

【0132】

図7（b）に示すように、実施例17で作製した半球面レンズ5に、ビーム直径2mmの光ビーム（波長1550nm）を入射し、出射光を赤外線カメラ11で観察した。この結果、直径0.1mmのスポットサイズのビームが得られ、半球面レンズ5が集光特性を有することが確認された。

【0133】

図7（c）に示すように、実施例18において作製した砲弾型レンズ7に、ビーム直径2mmの光ビーム（波長1550nm）を入射し、出射光を赤外線カメラ11で観察した。この結果、直径0.1mmのスポットサイズのビームが得られ、砲弾型レンズ7が集光特性を有することが確認された。

【0134】

（比較例3）

実施例18において、接着剤として実施例1の粘性液体Bを用いる代わりに、アクリル系紫外線硬化樹脂を用いて砲弾型レンズを作製した。この砲弾型レンズについて、180℃10時間の耐熱性試験を行ったところ、サンプル10個中8個のサンプルにおいて接着部の剥離が発生した。これに対し、実施例18で作製した砲弾型レンズは、10個全てのサンプルにおいて接着部における剥離は認められなかった。

【0135】

(実施例20)

実施例1の粘性溶液B100重量部に対し、白色蛍光材料10重量部を混合し、この混合溶液を、紫外線LEDチップの周囲にモールドし、紫外線(365nm)を照射して硬化し、白色LED素子を作製した。図8は、この白色LED素子を示す断面図である。図8に示すように、紫外線LEDチップ21の周りに、モールド20が形成され、電極リット22はモールド20から外部に取り出されている。

【0136】

連続点灯1000時間後の光出力の低下率は約2%であった。

【0137】

(比較例4)

実施例20において、粘性溶液Bに代えて、エポキシ樹脂を用いてモールドした白色LED素子を作製した。連続点灯1000時間後の光出力低下は約4%であった。

【0138】

(実施例21)

実施例1の粘性液体Bを用いて、光通信用レンズアレイを作製した。図9(a)に示すシリコンゴム製の型12を用いた。型12には、矩形状の凹部12aが形成されており、凹部12aの底面には、さらに半球状の凹部12bが形成されている。図9(b)に示すように、この凹部12a及び12bに、粘性液体Bからなる粘性溶液1を流し込み、紫外線3を照射し、溶液1を硬化させた。これにより、図9(c)に示すような半球状のレンズ部13aを有するレンズアレイ13が得られた。半球状のレンズ部13aは、250μmの間隔で形成されている。

【0139】

次に、図10に示すように、このレンズアレイ13を、光ファイバー14と光スプリッター15の間に設置し、光ファイバー14とレンズアレイ13の間、レンズアレイ13と光スプリッター15の間を実施例12の粘性液体Bを用いて固定し、光結合させた。この結果、レンズアレイ13を使用しない場合に比べて、結合損失を0.4dB低減することができた。

【0140】

(実施例22)

実施例1の粘性液体Bの光硬化物をコア材料とし、有機金属化合物A及びBの混合比を変化させて光硬化後の屈折率を粘性液体Bの光硬化物よりも約0.006小さく設定した粘性液体B'の光硬化物をクラッドとして用い、4分岐光導波路を作製した。

【0141】

図11は、作製した4分岐光導波路のコアの分岐パターンを示す平面図である。図11に示すように、コア2

4は、4つの分岐コア24a~24dに分岐しており、これらはクラッド22により囲まれている。

【0142】

図12は、図11に示す4分岐光導波路を作製する工程を示す断面図である。図12(a)に示すように、ガラス基板31の上に、クラッド溶液である粘性液体B'を塗布し、クラッド溶液層22aを形成する。次に、図12(b)に示すように、クラッド溶液層22aに、凸型スタンプ32を押し当て、図12(c)に示す状態で、波長365nmの紫外線をクラッド溶液層22aに照射し、第1のクラッド層22を形成した。第1のクラッド層22には、凹部23a及び凹部23bが形成されている。

【0143】

凸型スタンプ32を取り外した後、図12(d)に示すように、第1のクラッド層22の上に、コア溶液である粘性液体Bを塗布し、凹部23a及び23b内にコア溶液を充填させ、デュロメータ硬度A56のシリコンゴムの平板33を200gf/cm²の圧力で押し当て、この状態で波長365nmの紫外線を照射して、コア溶液層24aを硬化させた。これにより、コア24(コア径7μm)及び光吸収体層28が形成された。光吸収体層28は、コア24と同じ材質からなり、コア24から漏れた光を吸収する効果を有するものである。なお、光吸収体層28は、図11には図示されていない。

【0144】

平板33を取り外し、図12(f)の状態にした後、コア24及び光吸収体層28の上に、クラッド溶液である粘性液体B'を塗布し、クラッド溶液層を形成した後、ガラス基板30をこの上に載せ、紫外線を照射してクラッド溶液層を硬化させて、第2のクラッド層26aを形成した。

【0145】

上記のようにして作製した4分岐光導波路に、コア径が約7μmのシングルモード光ファイバーで波長1300nm及び1550nmの光を導入した結果、4分岐後の出力端から4分岐された光が出力されていることが、赤外線カメラにより確認された。

【0146】

以上のように、本発明の有機金属ポリマー材料は、種々の光学部品及び接着剤組成物として用いることができる。

【0147】

本発明の有機金属ポリマー材料は、耐熱性及び透光性において優れており、ガラス転移温度300℃以上の耐熱性が得られる。

【0148】

また、本発明の有機金属ポリマー材料を用いることにより、従来のプラスチックの基板材料では困難であった

高温での処理が可能となる。例えば、酸化チタンを発電層に用いる色素増感太陽電池においてプラスチック基板を用いた場合、従来のプラスチック基板では高温で加熱できないため酸化チタンの焼結が進行せず変換効率は 5 %程度であったが、本発明の有機金属ポリマー材料を用いることにより、300℃程度での加熱が可能となり、変換効率を 8 %程度にまで上昇させることができる。

【0149】

(実施例 23)

本発明の有機金属ポリマー材料を基板上に塗布して、密着性の良い層を形成する方法としては、上述のように、シラノール基などの OH 基の量を基板側において多くし、表面側において少なくする方法が挙げられる。以下、この方法に従う本発明の積層構造体の実施例について説明する。

【0150】

図 19 は、本発明に従う積層構造体の一例を示す断面図である。ガラス基板 31 の上に、第 1 の有機金属ポリマー層 32 が形成されており、この上に第 2 の有機金属ポリマー層 33 が形成されている。第 1 及び第 2 の有機金属ポリマー層 32 及び 33 は、いずれも金属アルコキシドから形成した有機金属重合体である。第 1 の有機金属ポリマー層 32 中には、OH 基であるシラノール基が相対的に多く含まれており、第 2 の有機金属ポリマー層 33 には、シラノール基が相対的に少なくなっている。

【0151】

第 1 の有機金属ポリマー層 32 を、比較例 1 の前駆体（粘性液体）を用いて形成した。具体的にはガラス基板 31 の上に比較例 1 の前駆体をスピンコートし、その後約 140℃で 1 時間加熱して、約 2 μm の第 1 の有機金属ポリマー層 32 を形成した。次に、第 1 の有機金属ポリマー層 32 の上に、実施例 1 の前駆体（粘性液体）を塗布した後、実施例 1 と同様にして紫外線を照射して硬化させ、厚みが約 70 μm の第 2 の有機金属ポリマー層 33 を形成した。

【0152】

比較として、図 20 に示すように、ガラス基板 31 の上に、第 1 の有機金属ポリマー層 32 を形成せずに、直接第 2 の有機金属ポリマー層 33 を形成させたものを作製した。

【0153】

それぞれサンプル 10 個を作製し、各サンプルを 85℃80% の高温高湿条件下に 48 時間放置した後、剥離試験を行った。図 20 に示す比較のサンプルにおいては、サンプル 10 個中 3 個が剥離したが、図 19 に示す第 1 の有機金属ポリマー層 32 を形成したサンプルにおいては、全てのサンプルに剥離は認められなかった。

【0154】

図 19 に示す積層構造体において、上記のように基板との密着性が向上した理由については以下のように考え

られる。すなわち、ガラス等の酸化物等を主成分とする基板の表面においては、OH 基が数多く存在しているが、第 2 の有機金属ポリマー層 33 は、光損失を低減するため、材料中の OH 基が極力削減されており、基板表面の OH 基との重縮合反応が困難になっている。このような第 2 の有機金属ポリマー層 33 と基板 31 の間に、相対的に OH 基が多い第 1 の有機金属ポリマー層 32 を設けることにより、基板表面の OH 基とその上の第 1 の有機金属ポリマー層の OH 基とが重縮合により結合すると考えられる。また、第 1 の有機金属ポリマー層 32 と、第 2 の有機金属ポリマー層 33 の間では、アクリル基の光重合により強い結合が生じると考えられる。なお、第 1 の有機金属ポリマー層 32 の材料は、第 2 の有機金属ポリマー層 33 の材料と同様に 300℃以上のガラス転移温度を有することを確認している。

【0155】

(実施例 24)

実施例 23 において、図 19 に示す積層構造体を形成するにあたり、第 1 の有機金属ポリマー層 32 を、有機金属化合物 B (PhTMS) を用いずに、有機金属化合物 A (MPTES) のみを用い、実施例 1 と同様に調製した前駆体（粘性液体）を用いて形成する以外は実施例 23 と同様にして積層構造体を作製した。得られた積層構造体のサンプル 10 個について、実施例 23 と同様にして剥離試験を行ったところ、10 個のサンプル全てについて剥離は認められなかった。

【0156】

(実施例 25)

図 12 に示す実施例 22 の 4 分岐光導波路の作製において、ガラス基板 31 の上に、実施例 23 と同様にして OH 基が相対的に多い第 1 の有機金属ポリマー層を 2 μm の厚みで形成し、この上にクラッド溶液層 22a を形成する以外は、実施例 22 と同様にして 4 分岐光導波路を作製した。得られた光導波路について実施例 23 と同様にして剥離試験を行ったところ、サンプル 10 個の全てにおいて剥離は認められなかった。従って、基板との密着性が良好であることが確認された。

【0157】

(実施例 26)

実施例 1 の粘性溶液 B を用いて、複合型非球面レンズを作製した。複合型非球面レンズとは、ガラスや樹脂製の球面レンズまたは平板を母材として用い、この母材の光学面上に非球面の樹脂層等を形成することにより、作製した非球面レンズである。

【0158】

図 25 (a) に示すように、直径 5 mm、最大厚み 1 mm のガラス球面レンズ 40 (母材ガラス) の上に、粘性溶液 41 を滴下した。粘性溶液 41 は、実施例 1 の粘性溶液 B である。次に、図 25 (b) に示すように、内面に非球面形状を有するニッケル製金型 42 をガラス球

面レンズ40上の粘性溶液41に押し当て、次に図25(c)に示すようにガラス球面レンズ40側から紫外線44を照射して、粘性溶液41を硬化させて有機金属ポリマー材料からなる樹脂層43を形成した。

【0159】

次に、図25(d)に示すように、金型42を取り外し、図25(e)に示すように、ガラス球面レンズ40と樹脂層43からなる複合型非球面レンズ45を得た。

【0160】

次に、得られた複合型非球面レンズと、樹脂層を形成していない球面レンズについて、図26に示す装置を用いて球面収差を観察した。メッシュパターンが形成されたスクリーン48と、CCDカメラ46の間に、レンズ47を配置し、CCDカメラ46により、スクリーン48上のメッシュパターンを拡大して観察した。スクリーン48上のメッシュパターンは、図26に示すような間隔0.5nmのメッシュパターン49である。

【0161】

レンズ47として、ガラス球面レンズ40を用いた場合には、球面レンズ特有の球面収差により、図27(b)に示すような歪んだメッシュパターンの画像が観察された。これに対して、上記のように作製した複合型非球面レンズ45をレンズ47として用いた場合には、図27(a)に示すような、メッシュパターンが忠実に拡大された画像が得られた。

【0162】

実施例15-12以外の他の実施例、例えば実施例1で得られた粘性溶液を用いて、上記と同様にして複合型非球面レンズを作製した場合も上記と同様の結果が得られた。

【0163】

本発明の有機金属ポリマー材料は、上述のように、高い耐熱性を有し、かつ優れた透光性を有するものである。本発明の有機金属ポリマー材料に、有機系または無機系の機能性材料を添加することにより、この機能性材料が有する機能性を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【0164】

【図1】本発明の実施例における赤外線吸収分析チャートを示す図。

【図2】本発明の実施例における波長と光伝播損失との関係を示す図。

【図3】比較例における波長と光伝播損失との関係を示す図。

【図4】本発明の実施例におけるシリンドリカルレンズを作製する工程を示す斜視図。

【図5】本発明の実施例における半球面レンズを作製する工程を示す斜視図。

【図6】本発明の実施例における砲弾型レンズを作製する工程を示す斜視図。

【図7】本発明の実施例において作製したシリンドリカルレンズ、半球面レンズ、及び砲弾型レンズの評価方法を示す模式図。

【図8】本発明の実施例において作製した白色LED素子を示す断面図。

【図9】本発明の実施例において作製したレンズアレイの製造工程を示す断面図。

【図10】本発明の実施例において作製したレンズアレイを光ファイバーと光スプリッターの間に配置した状態を示す斜視図。

【図11】本発明の実施例において作製した4分岐光導波路を示す平面図。

【図12】図11に示す4分岐光導波路を製造する工程を示す断面図。

【図13】本発明の実施例1における有機金属ポリマー材料の硬化物の赤外線吸収分析チャートを示す図。

【図14】本発明の実施例1における有機金属ポリマー材料の硬化前の粘性液体の赤外線吸収分析チャートを示す図。

【図15】本発明の実施例1における有機金属ポリマー材料の硬化物のガラス転移温度の測定結果を示す図。

【図16】本発明の実施例1における有機金属ポリマー材料の硬化物の熱変形温度の測定結果を示す図。

【図17】本発明の実施例1における有機金属ポリマー材料の硬化物の屈折率の温度依存性の測定結果を示す図。

【図18】本発明の実施例1における有機金属化合物A及びBの混合割合を変化させたときの屈折率の変化を示す図。

【図19】本発明の積層構造体の一例を示す断面図。

【図20】比較として作製した構造体を示す断面図。

【図21】本発明の有機金属ポリマー層を加熱硬化により形成する場合の加熱温度と複屈折の関係を示す図。

【図22】本発明の有機金属ポリマー層を紫外線硬化により形成する場合の紫外線照射時間と複屈折との関係を示す図。

【図23】本発明の有機金属ポリマー層を加熱硬化した場合と紫外線硬化した場合における有機金属ポリマー材料のIRチャートを示す図。

【図24】有機金属化合物A及びBの混合比と屈折率及び複屈折との関係を示す図。

【図25】本発明の複合型非球面レンズを製造する工程の一例を示す模式的断面図。

【図26】複合型非球面レンズの球面収差を観測するための装置を示す模式図。

【図27】ガラス球面レンズ及び複合型非球面レンズを用いて観察した際のメッシュパターン像を示す図。

【符号の説明】

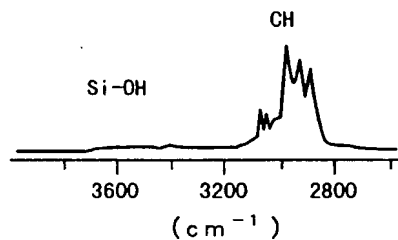
【0165】

1…粘性溶液

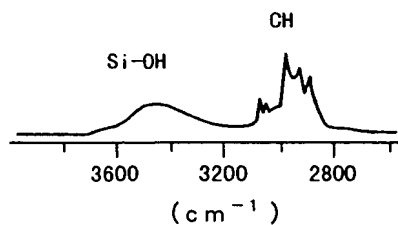
- 2…型
- 2 a…凹部
- 3…紫外線
- 4…シリンドリカルレンズ
- 5…半球面レンズ
- 6…接着剤
- 7…砲弾型レンズ
- 1 0…入射光
- 1 1…赤外線カメラ
- 1 2…型
- 1 2 a…矩形状の凹部
- 1 2 b…半球状の凹部
- 1 3…レンズアレイ
- 1 3 a…レンズ部
- 1 4…光ファイバー
- 1 5…光スプリッター

【図1】

(a)



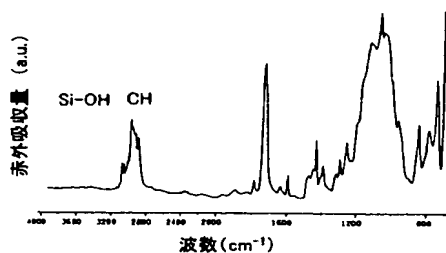
(b)



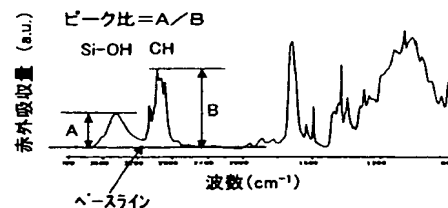
- 2 0…モールド
- 2 1…紫外線LEDチップ
- 2 2…電極リード
- 3 1…基板
- 3 2…第1の有機金属ポリマー層
- 3 3…第2の有機金属ポリマー層
- 4 0…ガラス球面レンズ
- 4 1…粘性溶液
- 4 2…金型
- 4 3…樹脂層
- 4 4…紫外線
- 4 5…複合型非球面レンズ
- 4 6…CCDカメラ
- 4 7…レンズ
- 4 8…メッシュパターン付きスクリーン
- 4 9…メッシュパターン

【図13】

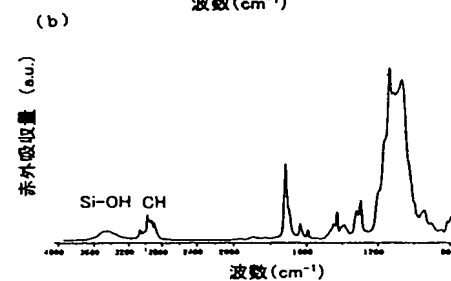
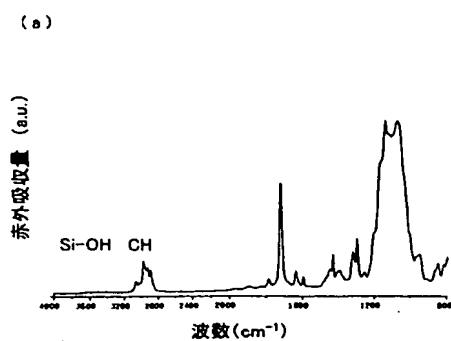
(a)



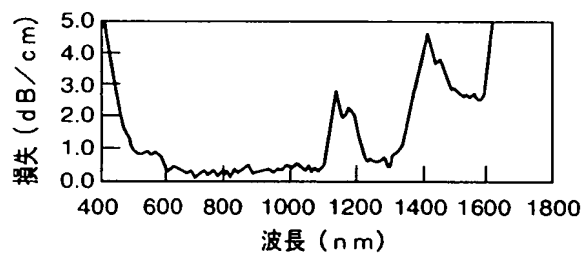
(b)



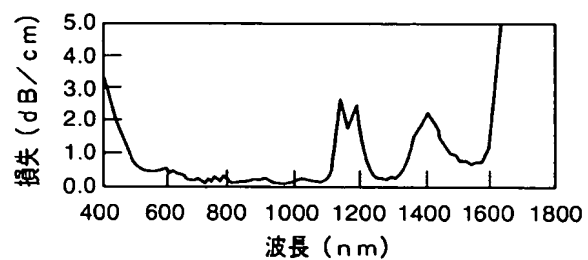
【図14】



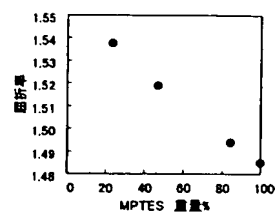
【図3】



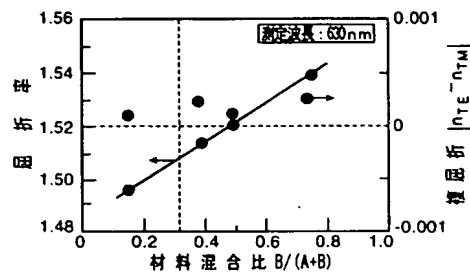
【図2】



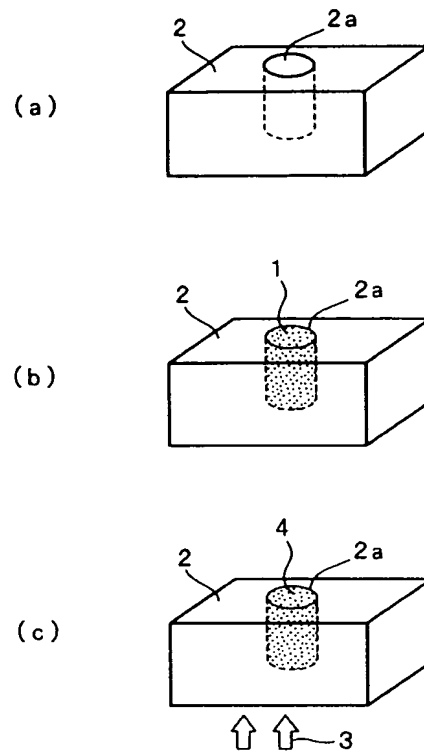
【図18】



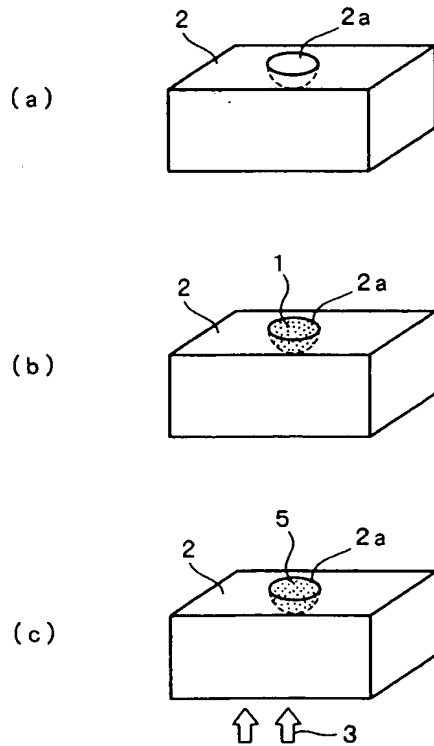
【図24】



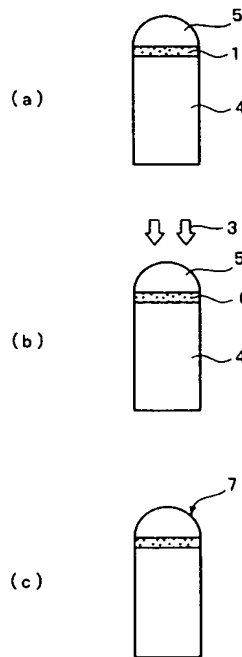
【図4】



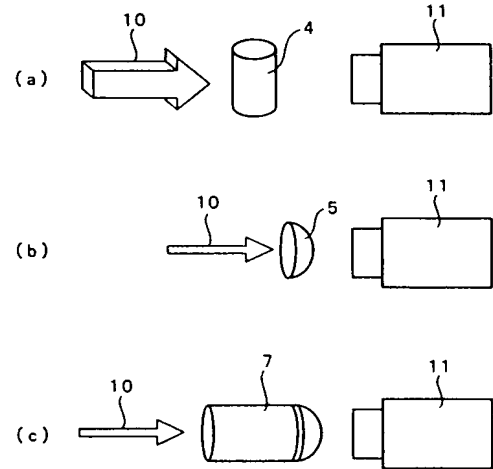
【図5】



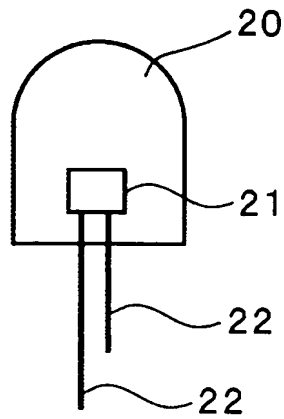
【図6】



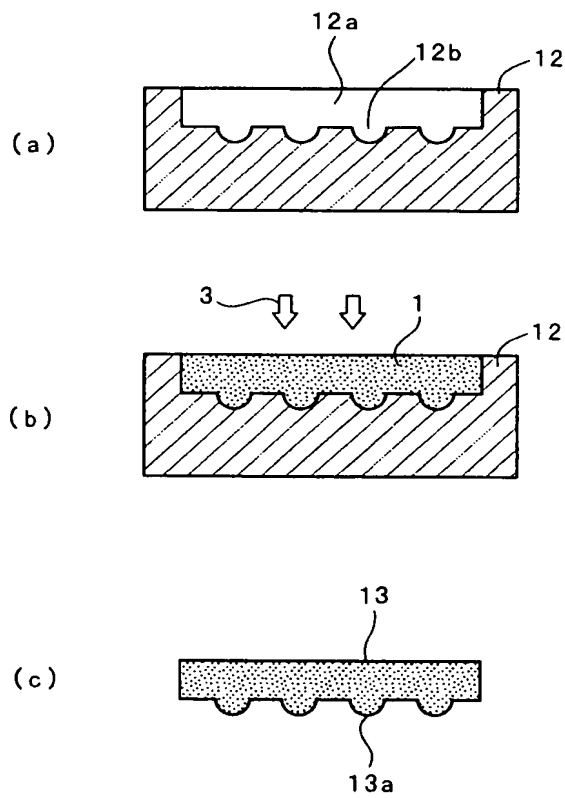
【図7】



【図8】

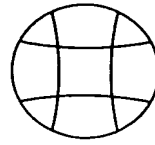


【図9】

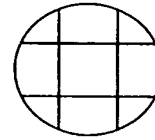


【図27】

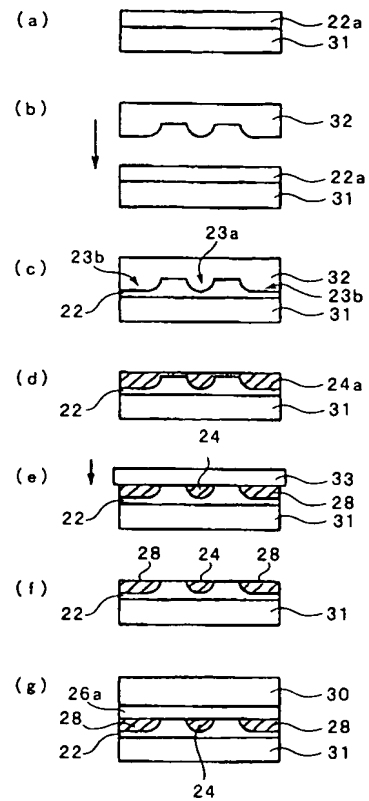
(a)



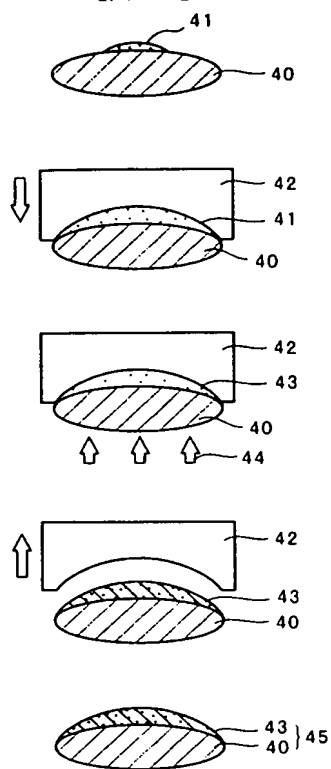
(b)



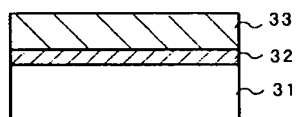
【図12】



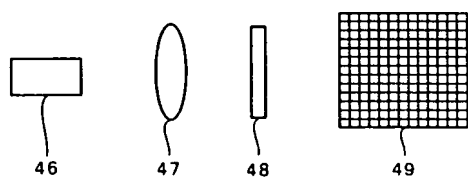
【図25】



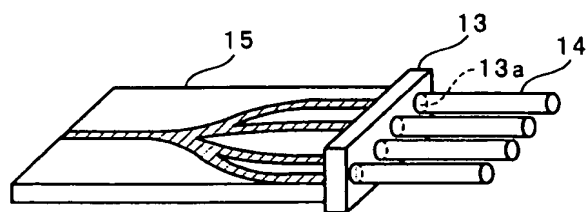
【図19】



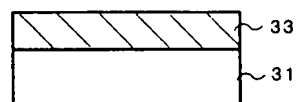
【図26】



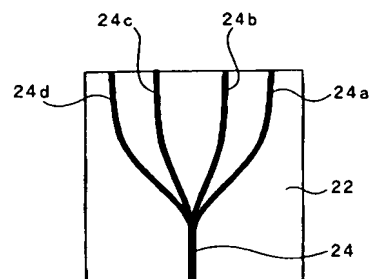
【図10】



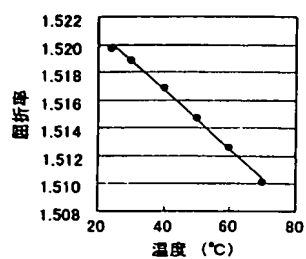
【図20】



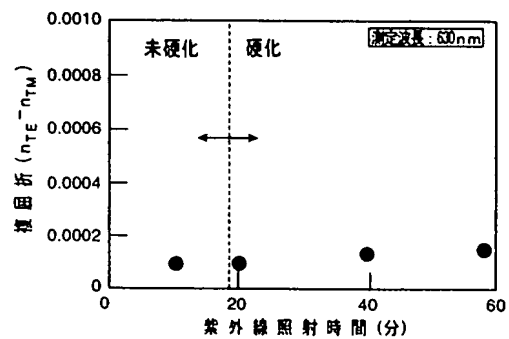
【図11】



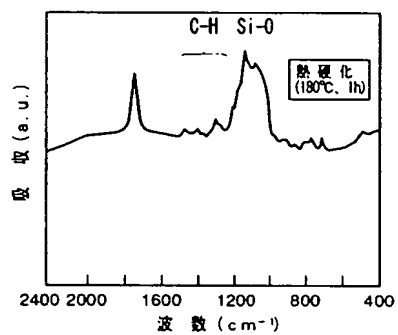
【図17】



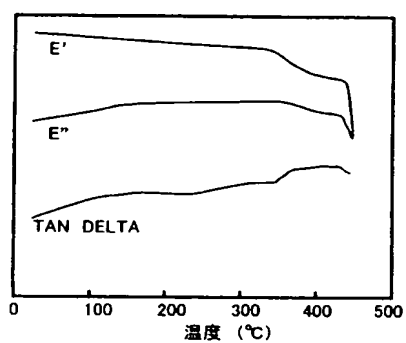
【図22】



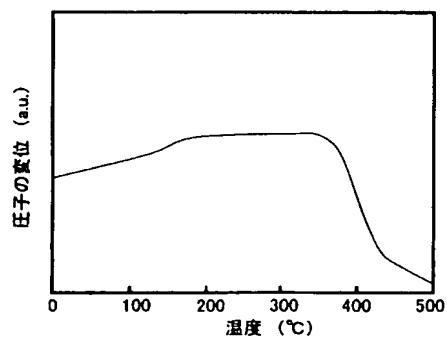
【図23】



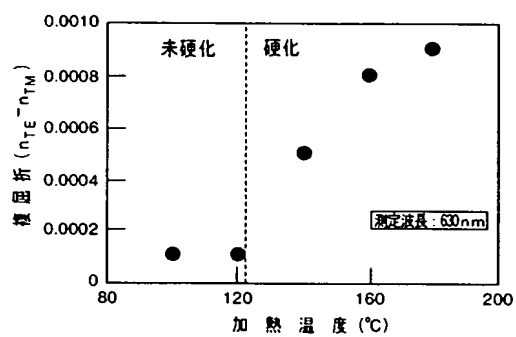
【図15】



【図16】



【図21】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

G 0 2 B 1/00

G 0 2 B 1/00

(72) 発明者 松本 光晴

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 林 伸彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 平野 均

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA20A AA27A AB11A AB12A AB19A AH02A AH08A AK12A AK21A AK25A

AK52A AK53A AL05A AT00B BA02 DE01A EJ05 EJ052 EJ42 EJ422

EJ52 EJ522 GB41 GB90 JJ03 JN18A

4J030 CA02 CB03 CB18 CC15 CC16 CC21 CC23 CD11 CE02 CE11

CF02 CG06

4J040 EL051

4J246 AA03 AA11 BA11X BA110 BA13X BA140 BB020 BB022 BB05X BB050

BB252 CA24E CA24M CA24X CA240 CA40X CA400 CA46X CA460 CA65X

CA650 FA021 FA071 FA131 FA441 FB051 FB081 FE13 FE36 GA12

GB01 GC23 GC25 GC26 HA11 HA12